Journal of Agricultural Machinery

Homepage: https://jame.um.ac.ir

Research Article

Vol. 14, No. 3, 2024, p. 283-299

Investigating the Effect of Storage Time on the Mechanical Properties of Biodegradable Polylactic Acid Film Containing Zinc Oxide Nanoparticles

N. Tajari[1], H. Sadrnia[2*], F. Hosseini[3]

1- PhD Student, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

2- Associate Professor, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

3- Assistant Professor, Department of Food Additives, Iranian Academic Centre for Education Culture and Research (ACECR), Khorasan Razavi, Iran

(*- Corresponding Author Email: hassan.sadrnia@um.ac.ir)

Received: 10 April 2023 Revised: 17 May 2023 Accepted: 29 May 2023 Available Online: 01 September 2024	**How to cite this article:** Tajari, N., Sadrnia, H., & Hosseini, F. (2024). Investigating the Effect of Storage Time on the Mechanical Properties of Biodegradable Polylactic Acid Film Containing Zinc Oxide Nanoparticles. *Journal of Agricultural Machinery, 14*(3), 283-299. (in Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/jam.2023.81863.1160

Introduction

Polylactic acid (PLA) is a biodegradable polymer that can replace petroleum-based materials in packaging films due to its unique properties. However, sometimes the degradability of polymers can be considered a negative factor, such as when significant changes in the mechanical properties of the polymer occur during use. Another notable issue is the brittleness of polylactic acid, which can be modified to some extent by adding other materials. The addition of materials such as nanoparticles and plasticizers can improve the flexibility and mechanical properties of polymer films. Polymer films must possess acceptable physical, mechanical, thermal, and other relevant characteristics for use in the packaging industry. The acceptable level of these properties can be obtained by comparing them with the established standards for commonly used polymers in the industry. Low density polyethylene (LDPE) is a polymer widely used in the packaging industry, making it a good benchmark for comparison. This research focused on studying various factors affecting the quality of the produced films, including mechanical properties, light absorption, contact angle, and microstructures. Investigating the mechanical properties of the PLA films is crucial due to the polymer's degradability over time. Polylactic acid films with different compounds containing PEG 400 and Tween 80 as plasticizers and ZnO nanoparticles were investigated for 14 months (in the first, second, third, fourth, and fourteenth months) in terms of mechanical properties. Finally, the obtained values were compared with standard values for packaging and their mechanical behavior was analyzed.

Materials and Methods

Experiments were performed in the post-harvest and central laboratories of Ferdowsi University of Mashhad, Iran. The films were prepared using the solvent casting method. First, PLA granules were dried for 24 hours at 60 °C and then 1 g of PLA in 50 ml of dichloromethane was dissolved at room temperature by magnetic stirring for 12 hours. ZnO nanoparticles, PEG 400 and Tween 80 were incorporated into PLA and DCM solution, 1 wt% PLA, 20 wt% PLA, and 0.25 wt% solution, respectively. To prepare films containing nanoparticles, nanoparticles and dichloromethane were sonicated with an ultrasonic probe for 10 minutes and then added to the base solution and stirred for one hour.

Mechanical properties of the samples were determined based on the ASTM D882-02 standard method. A

https://doi.org/10.22067/jam.2023.81863.1160

texture analyzer (H5 KS, Manchester, U.K.) was used for this test. Light absorption was studied using a spectrophotometer (CAMSPECM550, UK). The contact angle of the samples was measured using a goniometer (model 200-00, Ramé-Hart Instrument Co, Succasunna, USA) in accordance with the ASTM D5946-04 standard. The surface morphology of the samples was visualized using scanning electron microscope (LMU TESCAN BRNO-Mira3, Czech Republic). The results were analyzed using Minitab software version 18 (Minitab Inc, USA) and the graphs were created in Microsoft Excel 2013.

Results and Discussion

The neat PLA film has a smooth surface, and with the addition of nanoparticles or plasticizers, the surfaces become uneven. The addition of nanoparticles and plasticizers caused more opacity of the film and better protection against ultraviolet rays. The presence of plasticizers, especially Tween 80, increased the hydrophilicity of the films. Packaging films should be flexible and have ductile behavior and the addition of plasticizers caused ductile behavior. However, Tween 80 was not able to create stable ductile behavior. The stress-strain diagram shows that most samples displayed ductile behavior over 14 months, except for the neat PLA film and the film containing Tween 80 and nanoparticles. The values of tensile strength, elastic modulus, and elongation at break for low density polyethylene have been reported as 11.7 MPa, 260.4 MPa, and 225%, respectively. The lowest value of tensile strength (18.56 MPa) and elastic modulus (1114.68 MPa) were related to P400/T80 film. This difference shows the acceptability of polylactic acid in the packaging industry. The elongation value is much lower than the standard, indicating the need to modify this parameter.

Conclusion

The research findings revealed a significant effect of film type on mechanical properties, as well as a remarkable impact of storage time on tensile strength and elongation at break. The effect of various factors such as changes in the texture of the film due to the presence of plasticizers or non-uniform distribution of nanoparticles makes it impossible to determine a consistent trend for the effect of time on the films. The elongation at break for the produced films was much lower than the standard, which still needs to be modified due to the importance and sensitivity of this parameter in packaging. Polylactic acid has high tensile strength and high elastic modulus. Therefore, it can be combined with other polymers, various plasticizers, or nanoparticles at higher percentage to improve flexibility. The presence of plasticizers and nanoparticles in the film substrate increased opacity and enhanced protection against ultraviolet rays. The produced films were more hydrophilic compared to low density polyethylene.

Acknowledgement

This research was supported by Ferdowsi University of Mashhad (Grant No. 54096). The authors would like to thank Dr. Mohammadreza Pajohi-Alamoti, Department of Food Hygiene and Quality Control, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran for providing polylactic acid granules.

Keywords: Elastic modulus, Elongation at break, Mechanical behavior, Packaging film, Tensile strength

نشریه ماشین‌های کشاورزی
https://jame.um.ac.ir

مقاله پژوهشی

جلد ۱۴، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۳، ص ۲۹۹-۲۸۳

بررسی تاثیر زمان نگهداری بر ویژگی‌های مکانیکی فیلم زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌لاکتیک اسید حاوی نانو ذرات اکسید روی

ندا تجری[1]، حسن صدرنیا[2]*، فرشته حسینی[3]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۲۱
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۰۸

چکیده

پلی‌لاکتیک‌اسید پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر است که خواص مکانیکی آن می‌تواند تحت تاثیر زمان تغییر کند. در این تحقیق ویژگی‌های مکانیکی شش نوع فیلم تولیدشده بر پایه پلی‌لاکتیک‌اسید با ترکیبات مختلف (پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰، توپین ۸۰ و نانو ذرات اکسید روی) در بازه زمانی ۱۴ ماهه (ماه‌های اول، دوم، سوم، چهارم و چهاردهم) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج با مقادیر استاندارد گزارش‌شده برای پلی‌اتیلن با چگالی کم مقایسه شدند. به‌منظور بررسی ساختار اولیه فیلم‌ها جذب نور و زاویه تماس اندازه‌گیری شد و ریزساختارها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آنالیز واریانس نشان داد که تاثیر زمان نگهداری و نوع فیلم بر استحکام کششی و کرنش نقطه شکست معنادار بود. بیشترین استحکام کششی، مدول الاستیسیته و کرنش نقطه شکست به‌ترتیب برای فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید خالص در ماه چهارم (۹۴/۰۸ مگاپاسکال)، پلی‌لاکتیک‌اسید خالص در ماه چهارم (۲۸۵۵/۷۹ مگاپاسکال) و پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰/نانو ذرات اکسید روی در ماه اول (۷۶/۸۲ درصد) به‌دست‌آمد. مقادیر کرنش نقطه شکست بسیار کمتر از استاندارد بود. با توجه به استحکام کششی و مدول الاستیسیته بسیار بالا پلی‌لاکتیک‌اسید می‌توان با استفاده از نرم‌کننده‌های مختلف با درصد بیشتر یا ترکیب کردن پلی‌لاکتیک‌اسید با سایر پلیمرها شکنندگی را کاهش داد.

واژه‌های کلیدی: استحکام کششی، رفتار مکانیکی، فیلم بسته‌بندی، کرنش نقطه شکست، مدول الاستیسیته

مقدمه

پلی‌لاکتیک‌اسید، بیوپلیمری است که به دلیل ویژگی‌های منحصر به‌فردش به‌عنوان جایگزینی برای مواد پلاستیکی بر پایه نفتی در صنایع بسته‌بندی مورد توجه قرار گرفته است. یکی از کاربردهای این بیوپلیمر در ساخت فیلم‌های بسته‌بندی می‌باشد. تجزیه‌پذیری، شفافیت، مدول الاستیسیته[4] بالا و استحکام خوب از مهم‌ترین مزیت استفاده از پلی‌لاکتیک‌اسید می‌باشد و از طرف دیگر دمای انتقال شیشه‌ای پایین[5] و در نتیجه آن شکنندگی بالا از مهم‌ترین معایب این بیوپلیمر است (Ruz-Cruz *et al.*, 2022). البته گاهی تجزیه‌پذیری پلیمرها را می‌توان یک عامل منفی در نظر گرفت. تخریب پلیمر می‌تواند شامل تغییراتی در خواص مکانیکی پلیمر باشد و اگر این تغییرات در طول استفاده از بسته‌بندی رخ دهد، مشکل محسوب می‌شود (Speight, 2020). همان‌طور که گفته شد پلی‌لاکتیک‌اسید یک پلیمر شیشه‌ای است که کرنش نقطه شکست[6] آن کمتر از ده درصد است. برای برطرف کردن این نقص از انواع مختلف نرم‌کننده‌ها استفاده می‌شود (Sin & Tueen, 2019). نرم‌کننده، ماده‌ای است که با پلیمر ترکیب می‌شود و منجر به افزایش انعطاف‌پذیری ماده نهایی می‌شود. نرم‌کننده‌ها باعث افزایش فاصله بین مولکولی و کاهش استحکام نیروهای بین مولکولی و درون‌مولکولی می‌شوند (Caicedo, Diaz-Cruz, Jimenez-Regalado, & Aguirre-Loredo,

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۲- دانشیار، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۳- استادیار، گروه صنایع غذایی، جهاد دانشگاهی خراسان رضوی، ایران
(*- نویسنده مسئول: Email: hassan.sadrnia@um.ac.ir)

https://doi.org/10.22067/jam.2023.81863.1160

4- Elastic Modulus
5- Glass transition temperature (Tg)
6- Elongation at break

2022). افزودن مواد دیگر مانند نانو ذرات نیز می‌تواند به بهبود خواص فیلم‌های پلیمری کمک کند. نانو ذرات می‌توانند با افزوده شدن به بستر پلیمر به‌طور موثری خواص مکانیکی، محافظت در برابر اشعه فرابنفش[1] و خواص ضد باکتریایی فیلم کامپوزیت را بهبود دهند. نانو ذرات اکسید روی سازگار با محیطزیست، ارزان قیمت، غیرسمی و در دسترس هستند. در نتیجه آن‌ها به‌عنوان یک انتخاب مناسب برای بهبود خواص مواد پلیمری در کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی در نظر گرفته شده‌اند (Yu, Fei, He, & Li, 2021).

هر فیلم پلیمری به‌منظور استفاده در صنعت بسته‌بندی باید از نظر خصوصیات مختلف مانند ظاهری، مکانیکی، حرارتی و غیره مورد بررسی قرار گیرد. ویژگی‌های مکانیکی، جذب نور[2]، زاویه تماس[3] و ریزساختارهای تشکیل‌دهنده فیلم از جمله موارد تاثیرگذار در کیفیت نهایی فیلم تولیدشده هستند. جذب نور در طول موج‌های ۲۸۰ و ۶۶۰ نانومتر به‌ترتیب برای بررسی میزان محافظت در برابر اشعه فرابنفش و سنجش کدورت استفاده می‌شود (Shankar & Rhim, 2019). به کمک اندازه‌گیری زاویه تماس می‌توان میزان آبدوستی یا آبگریزی فیلم تولیدشده را تعیین کرد. مواد آبدوست مانع رطوبتی ضعیفی هستند، استفاده از آن‌ها در بسته‌بندی می‌تواند باعث فساد ماده غذایی شود (Salunkhe, 2018). میزان قابل‌قبول ویژگی‌های ذکرشده را می‌توان از طریق دفترچه استاندارد مواد پلیمری و یا با بررسی تحقیقات صورت‌گرفته مشخص کرد (ASTM, 2008). پلی‌اتیلن با چگالی کم[4] یک پلیمر مصنوعی است که به دلیل انعطاف‌پذیری و خاصیت ارتجاعی معمولاً برای بسته‌بندی استفاده می‌شود و امکان تهیه فیلم پلاستیکی نازک‌تری را در مقایسه با سایر پلیمرهای مصنوعی فراهم می‌کند. این پلیمر استحکام مکانیکی قابل‌قبول و ماندگاری قابل‌توجهی دارد و همچنین مقاوم در برابر مواد شیمیایی، شفاف و ارزان‌قیمت است (Irwanto, Pidhatika, Nurhajati, & Harjanto, 2019; Szlachetka, Witkowska-Dobrev, Baryła, & Dohojda, 2021). از آن‌جایی‌که این پلیمر ویژگی‌های مناسبی برای استفاده در صنعت بسته‌بندی را دارد می‌تواند معیار خوبی برای سنجش کیفیت پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر باشد.

تحقیقات زیادی در زمینه تولید فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید دارای نرم‌کننده‌ها و نانو ذرات مختلف انجام شده است که در این بخش به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود. در تحقیقی فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید با نانو ذرات اکسید روی و گرافن اکسید تقویت شد. نتایج نشان داد افزایش میزان نانو ذرات از صفر تا ۱/۵ درصد وزنی منجر به افزایش استحکام کششی[5] شد (Ching, Keesan, & Muhamad, 2022). بررسی ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های پلی‌لاکتیک اسید/کیتوسان[6]/نانو ذرات اکسید روی نشان داد که با افزودن نانو ذرات استحکام کششی، مدول الاستیسیته و کرنش نقطه شکست بهبود یافت (Rahman, Islam, & Li, 2018). محققان نشان دادند که افزودن نرم‌کننده پلی اتیلن‌گلیکول[7] (۱۰۰۰ و ۶۰۰۰) به مقدار ۲۰ درصد وزنی بر فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید منجر به بهبود خاصیت انعطاف‌پذیری فیلم شده در حالی‌که استحکام کششی و مدول الاستیسیته کاهش یافت (Holcapkova *et al.*, 2018). ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های تولیدشده از پلی‌لاکتیک‌اسید/ پلی‌هیدروکسی بوتیرات به همراه روغن زیتون و کارواکرول به‌عنوان نرم‌کننده در روزهای اول، هفتم و سی‌ام مورد بررسی قرار گرفت. استحکام کششی در طی سی روز مقدار قابل‌قبولی داشت اما ازدیاد طول در هنگام شکست با گذر زمان کاهش یافت (Briassoulis, Athanasoulia, & Tserotas, 2022). در پژوهشی اثر شکل و مقدار نانو ذرات اکسید روی بر رفتار خزشی نانو کامپوزیت تولیدشده با بستر پلی‌لاکتیک‌اسید بررسی شد. نتایج نشان داد وجود نانو ذرات سینتیک[8]، پیری پلی‌لاکتیک‌اسید را سرعت بخشیده است. آن‌ها همچنین گزارش کردند که با افزوده شدن نانو ذرات به بستر کدورت و جذب اشعه فرابنفش افزایش یافت (Lizundia, Ortellado, Guinault, Vilas, & Domenek, 2019). نتیجه پژوهشی نشان داد که اثر افزودن نانو ذرات اکسید روی بر زاویه تماس فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید/ پلی‌بوتیلن آدیپات کو ترفتالات[9] معنادار نبوده است (Shankar & Rhim, 2019). رفتار مکانیکی فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید که حاوی مالئیک اسید[10] و مشتقات پروپیل استر به‌عنوان نرم‌کننده بودند مورد بررسی قرار گرفت. در ساعات اولیه فیلم‌های دارای نرم‌کننده‌های مختلف استحکام تسلیم و سفتی[11] مشابهی را نشان دادند. بعد از ۷۲ ساعت فیلم‌های دارای مالئیک اسید رفتار پلاستیکی خود را از دست دادند و شکننده شدند. فیلم‌های دارای دی‌پروپیل مالئات[12] خاصیت پلاستیکی خود را برای مدت طولانی‌تری در بین همه فیلم‌ها حفظ کردند (Jr, Gross, Saatkamp, Pires, & Parize, 2020).

بررسی خصوصیات مکانیکی فیلم‌های تولیدشده از پلی‌لاکتیک‌اسید به دلیل تجزیه‌پذیری این پلیمر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا این ویژگی‌ها با گذر زمان می‌توانند تغییر کنند.

1- Ultraviolet (UV) radiation
2- Light absorbance
3- Contact angle
4- Low density polyethylene (LDPE)

5- Tensile strength
6- *Chitosan*
7- Polyethylene glycol
8- *Kinetics*
9- Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)
10- Maleic Acid
11- Rigidity
12- Dipropyl Maleate

این تغییرات اگر ساختار اصلی فیلم را تحت تاثیر قرار دهند باعث تخریب بسته‌بندی خواهند شد. در سال‌های گذشته تحقیقات زیادی در مورد این فیلم‌ها صورت گرفته است اما در مورد بررسی اثر زمان نگهداری بر فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسیدی تحقیقات بسیار کمی صورت گرفته است. بنابراین در این تحقیق فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید با ترکیبات مختلف دارای نرم‌کننده و نانو ذرات به مدت ۱۴ ماه (در ماه اول، دوم، سوم، چهارم و چهاردهم) از لحاظ ویژگی‌های مکانیکی مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین تاثیر زمان نگه‌داری فیلم‌ها، نوع فیلم و اثرات متقابل این دو فاکتور از لحاظ آماری بر ویژگی‌های مکانیکی مورد سنجش قرار گرفت. جذب نور، زاویه تماس و ریزساختارها نیز به‌عنوان ویژگی‌های اولیه فیلم‌های تولیدی مورد مطالعه قرار گرفت و در انتها شکل‌های تنش-کرنش برای بررسی رفتار مکانیکی فیلم‌ها ترسیم شد.

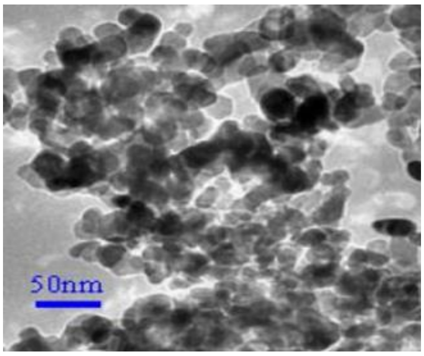
مواد و روش‌ها

مواد

فیلم‌های پلیمری در پژوهشکده علوم و فناوری مواد غذایی جهاد دانشگاهی مشهد تولید شد. آزمایش کشش در آزمایشگاه پس از برداشت گروه بیوسیستم دانشگاه فردوسی مشهد و جذب نور، زاویه تماس و تصویربرداری از سطوح در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد. گرانول‌های پلی‌لاکتیک‌اسید با وزن مولکولی ۱۹۷۰۰۰ گرم بر مول[1] از شرکت آلمانی FKuR Kunststoff GmbH تهیه شدند. نانو ذرات اکسید روی از شرکت پیشگامان نانو مواد ایران خریداری شد. این ذرات تقریباً کروی با خلوص بالای ۹۹ درصد و قطر متوسط آن‌ها حدود ۳۵ تا ۴۵ نانومتر بود (شکل ۱). پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰ و پلی‌سوربات ۸۰ [2] (توویین ۸۰)[3] از شرکت مرک[4] (آلمان) و دی‌کلرومتان[5] از شرکت دکتر مجللی (ایران) خریداری شدند.

آماده‌سازی فیلم‌ها

فیلم‌ها با روش ریخته‌گری حلال مطابق با شکل ۲ تهیه شدند. ابتدا گرانول‌های پلی‌لاکتیک‌اسید به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند و سپس ۱ گرم از پلیمر در ۵۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به کمک همزن مغناطیسی به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق حل شد. همزمان با حل شدن پلیمر در حلال، نانو ذرات اکسید روی (۱ درصد وزنی پلی‌لاکتیک‌اسید)، پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰ (۲۰ درصد وزنی پلی‌لاکتیک‌اسید) و توویین ۸۰ (۰/۲۵ درصد وزنی محلول) به محلول پلی‌لاکتیک‌اسید و دی‌کلرومتان افزوده شدند. مقادیر مواد مورداستفاده با مطالعه سایر پژوهش‌ها انتخاب شدند (Falqi, Bin-Dahman, Hussain, & Al-Harthi, 2018; Heydari-Majd, Ghanbarzadeh, Noghabi, & Abdolshahi, 2020; Jantrawut, Chaiwarit, Jantanasakulwong, Brachais, & Chambin, 2017; Luangtana-Anan, Nunthanid, & Limmatvapirat, 2010; Shankar, Wang, & Rhim, 2018). برای تهیه فیلم‌های نانو کامپوزیت، نانو ذرات و دی‌کلرومتان به مدت ۱۰ دقیقه با یک پروب اولتراسونیک همزده‌شده و سپس به محلول پایه اضافه و به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی همزده شدند. در نهایت محلول‌ها در پلیت‌های ۱۵ سانتی‌متری ریخته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفتند و شش نوع فیلم با ترکیبات متفاوت مطابق جدول ۱ تولید شد.



شکل ۱– تصاویر SEM مربوط به نانو ذرات اکسید روی
Fig.1. SEM image of zinc oxide nanoparticles

جذب نور

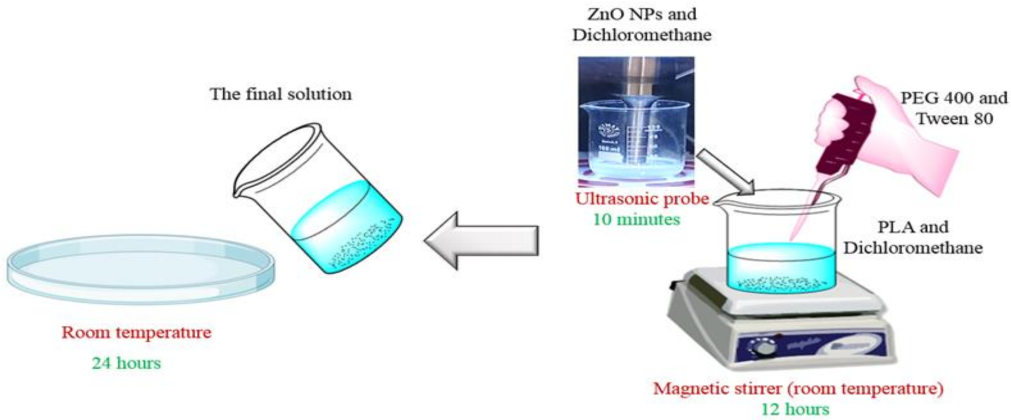
میزان جذب نور با استفاده از اسپکترو فتومتر[6] (CAMSPECM550, UK) و در طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر سنجش شد. برای انجام آزمایش نمونه‌ها به ابعاد ۴×۱ سانتی‌متر مربع برش داده شدند و سل[7] خالی به‌عنوان شاهد انتخاب شد (Heydari-Majd *et al.*, 2020).

زاویه تماس

زاویه تماس نمونه‌ها با گونیومتر (model 200-00, Ramé-Hart Instrument Co, Succasunna, USA) و طبق استاندارد ASTM D5946-04 اندازه‌گیری شد (ASTM, 2017). سه میکرولیتر آب مقطر در سه قسمت مختلف از هر نمونه فیلم (ابعاد ۵ × ۱/۵ سانتی‌مترمربع) قرار داده شد و زاویه تماس در ثانیه شصتم اندازه‌گیری شد.

1- gram (moles)$^{-1}$
2- Polysorbate 80
3- Tween 80
4- Merck
5- Dichloromethane

6- UV-VIS spectrophotometer
7- Cell



شکل ۲– روش ساخت فیلم‌های تولیدشده

Fig.2. The method of producing polymer films

جدول ۱– ترکیبات فیلم‌های تولیدشده

Table 1- Compositions of produced films

ترکیبات مورد استفاده در فیلم‌های پلیمری	Compounds used in polymer films	نام اختصاری Abbreviation
پلی‌لاکتیک اسید	PLA	PLA
پلی‌لاکتیک‌اسید+ پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰	PLA+ Polyethylene glycol 400	P400
پلی‌لاکتیک‌اسید+ پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰+ توین ۸۰	PLA+ Polyethylene glycol 400+ Tween 80	P400/T80
پلی‌لاکتیک‌اسید+ پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰+ نانو ذرات اکسید روی	PLA+ Polyethylene glycol 400+ ZnO nanoparticles	P400/ZnO
پلی‌لاکتیک‌اسید+ توبین ۸۰+ نانو ذرات اکسید روی	PLA+ Tween 80+ ZnO nanoparticles	T80/ZnO
پلی‌لاکتیک‌اسید+پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰+ توین ۸۰+ نانو ذرات اکسید روی	PLA+ Polyethylene glycol 400+ Tween 80+ ZnO nanoparticles	P400/T80/ZnO

میکروسکوپ الکترونی روبشی[1]

بررسی سطح نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (LMU BRNO-Mira3) TESCAN ساخت کشور جمهوری چک در ولتاژ شتاب‌دهنده ۶ کیلوولت انجام شد. نمونه‌ها بر روی پایه‌های آلومینیومی نصب‌شده و با طلا پوشانده شد و پس از آن تصویربرداری انجام شد.

ویژگی‌های مکانیکی

خواص مکانیکی نمونه‌ها بر اساس روش استاندارد ASTM D882-02 تعیین شد (ASTM, 2010). برای این تست از یک دستگاه بافت‌سنج (H5KS) ساخت کشور انگلستان استفاده شد و تمام اندازه‌گیری‌ها حداقل در سه تکرار انجام شد. فاصله اولیه فک‌ها ۵۰ میلی‌متر و سرعت جابه‌جایی فک‌ها ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه تعیین شد. نمونه‌های فیلم به نوارهای ۱۰×۲ سانتی‌مترمربع بریده شدند و ضخامت آن‌ها به کمک میکرومتر دیجیتال (Mitutoyo, Japan) با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری شد. قبل از انجام آزمایش، تمام نمونه‌ها از لحاظ رطوبت مشروط شدند. در نهایت استحکام کششی، کرنش نقطه شکست و مدول الاستیسیته در ماه‌های اول، دوم، سوم و چهارم به‌منظور بررسی پایداری مکانیکی و تغییرات ویژگی‌های مکانیکی در کوتاه‌مدت و ماه چهاردهم برای ارزیابی پایداری مکانیکی در بلندمدت اندازه‌گیری شدند.

تجزیه و تحلیل آماری و تفسیر داده‌ها

نتایج با استفاده از نرم‌افزار مینی تب نسخه ۱۸ (Minitab Inc, USA) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. معناداری پارامترهای اثر زمان و نوع فیلم توسط مدل خطی عمومی[2] و بررسی اختلاف معنادار ناشی از اثر زمان در فیلم‌های مختلف به کمک آنالیز واریانس

1- Scanning electron microscope (SEM)

2- General linear model

یک‌طرفه[1] ارزیابی شد. برای رسم نمودارها از نرم‌افزار مایکروسافت اکسل ۲۰۱۳ (Microsoft Excel 2013) استفاده شد.

نتایج و بحث

جذب نور

همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید خالص از فیلم‌های دیگر شفاف‌تر است زیرا جذب آن در ۶۶۰ نانومتر کمتر از سایر فیلم‌ها است. همچنین این فیلم کم‌ترین میزان جذب را در طول موج ۲۸۰ نانومتر دارد، یعنی محافظ خوبی برای ماده غذایی در برابر اشعه فرابنفش نیست. اشعه فرابنفش می‌تواند باعث تخریب پلیمر شود و همچنین این اشعه یک عامل محرک برای اکسیداسیون لیپیدها[2] است. اکسیداسیون باعث تغییر در طعم غذا و تولید ترکیبات سمی می‌شود و در نتیجه کیفیت غذا به شدت کاهش می‌یابد (Khoirunnisa, Joni, Panatarani, Rochima, & Praseptiangga, 2018; Yuan *et al.*, 2020). مقدار کدورت گزارش‌شده برای پلی‌اتیلن با چگالی کم با ضخامت ۰/۰۶۷±۰/۰۰۶ میلی‌متر ۰/۵۹±۰/۰۴۳ میلی‌متر$^{-1}$ است (Pillai *et al.*, 2020). پلی‌اتیلن با چگالی کم نیز مانند پلی‌لاکتیک اسید محافظ خوبی در برابر اشعه فرابنفش نیست و جذبی حدود ۰/۲ در طول موج ۲۸۰ نانومتر دارد (Arrieta *et al.*, 2020). افزودن نانو ذرات اکسید روی باعث افزایش جذب اشعه فرابنفش در فیلم‌ها شده است. نانو ذرات اکسید روی غیرقابل نفوذ هستند و حضور آن‌ها در فیلم پلیمری از عبور اشعه فرابنفش جلوگیری می‌کند (Shankar *et al.*, 2018). نرم‌کننده‌ها نیز می‌توانند باعث افزایش جذب اشعه فرابنفش شوند. در تحقیقی نشان داده شد افزودن نرم‌کننده‌های گلیسرول[3]، سوربیتول[4] و پلی‌اتیلن‌گلیکول ۲۰۰ و ۴۰۰ باعث افزایش جذب اشعه فرابنفش در فیلم تولیدشده از صمغ گیاه کوردیا[5] شد (Haq, Jafri, & Hasnain, 2016). فیلم P400/ZnO بالاترین میزان جذب در ۲۸۰ نانومتر و فیلم P400/T80/ZnO بیشترین جذب در ۶۶۰ نانومتر را دارد.

زاویه تماس

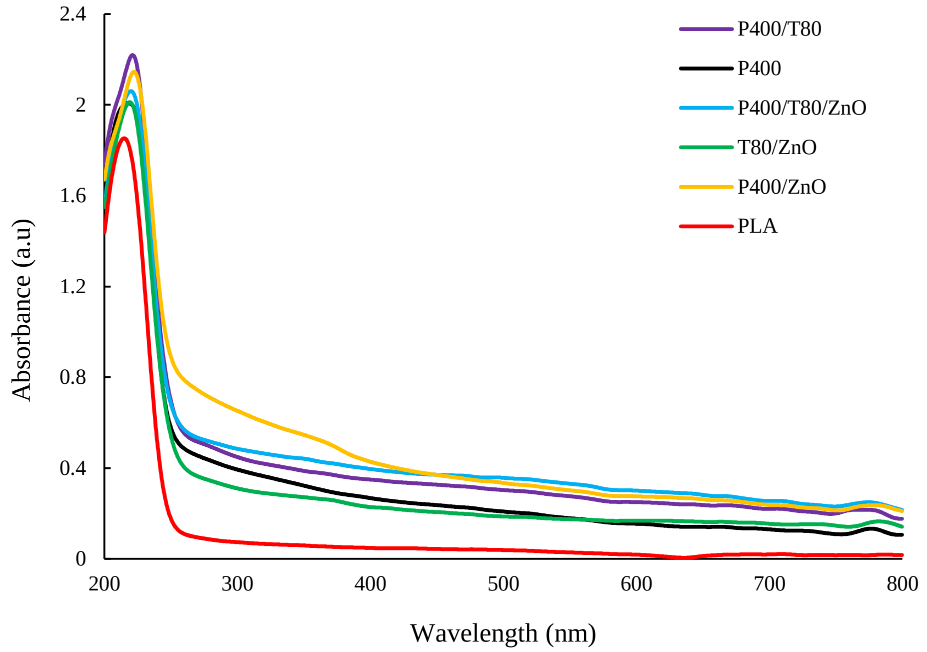
شکل ۴ نتایج مربوط به زاویه تماس را نشان می‌دهد. زاویه تماس برای پلی‌اتیلن با چگالی کم ۹۸/۶۰ درجه گزارش شده است که بیشتر از تمامی مقادیر به‌دست‌آمده برای نمونه‌های تولیدشده است (Aktas *et al.*, 2023). فیلم‌های P400/T80 و P400/T80/ZnO بسیار آبدوست هستند که وجود ترکیبی از دو نرم‌کننده یا در واقع مقدار بیشتر نرم‌کننده را می‌توان علت آن دانست. در تحقیقی نشان داده شد وجود گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده باعث افزایش آبدوستی مواد تولیدشده بر پایه کیتوسان شد. محققین علت این پدیده را مولکول‌های گلیسرول که با گروه‌های قطبی کیتوسان پیوند هیدروژنی ندارند، دانستند. این مولکول‌ها می‌توانند به مولکول‌های آب متصل شوند و به افزایش آبدوستی سطح کمک کنند (Chen, Xie, Tang, & McNally, 2021). نتایج نشان داد فیلم T80/ZnO آبدوست‌تر از فیلم P400/ZnO است زیرا توین ۸۰ با داشتن یک سر آبدوست توانایی بیشتری برای برقراری پیوند با مولکول‌های آب به نسبت پلی‌اتیلن‌گلیکول دارد (Hanani & Husna, 2018). زاویه تماس در فیلم‌های PLA، P400 و P400/ZnO با هم اختلاف معناداری نداشتند، اما آن‌ها با سایر فیلم‌ها اختلاف معناداری داشتند.

بررسی ریزساختاری فیلم‌ها

بررسی ریزساختارهای سطح فیلم‌های تولید شده به درک بهتر نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش‌های مکانیکی کمک می‌کند. شکل ۵ تصاویر به‌دست‌آمده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطوح فیلم‌های تولیدشده را نشان می‌دهد. فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید خالص به‌صورت کاملا صاف و یکنواخت مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی شکنندگی بالای آن است (Sharma, Singh, Majumdar, & Butola, 2019). در فیلم P400 و P400/ZnO ناهمواری و حفرات زیادی مشاهده می‌شود. این ناهمواری‌ها از شکنندگی فیلم‌ها کاسته اما کاهش استحکام کششی را نیز به همراه داشته است. در تحقیق مشابه گزارش شد پلی‌اتیلن‌گلیکول وقتی‌که به مقدار ۱۰ درصد وارد بستر پلی‌لاکتیک‌اسید شد به‌صورت قطرات با مرز مشخص قابل‌مشاهده بود و کاهش استحکام کششی را نیز به‌همراه داشت (Bijarimi, Ahmad, Rasid, Khushairi, & Zakir, 2016). افزودن توین ۸۰ در فیلم‌های P400/T80 و P400/T80/ZnO باعث شده پلی‌اتیلن‌گلیکول بهتر با پلیمر ترکیب شود زیرا توین ۸۰ یک امولسیفایر است. توین ۸۰ حاوی یک گروه عاملی به‌عنوان سر آبدوست و یک گروه عاملی به‌عنوان دم آبگریز است که باعث می‌شود بتواند با مواد مختلف پیوند برقرار کند (Hanani & Husna, 2018). نانوذرات موجود در بستر فیلم‌ها و چگونگی پراکندگی آن‌ها با دایره‌های قرمز رنگ در شکل ۵ مشخص شده‌اند. توده نانو ذرات در تمامی نمونه‌های دارای نانو ذره وجود دارد. بیشترین قطر مربوط به این توده‌ها حدود یک میکرومتر است. پیوندهای Zn-O-Zn بین ذرات در اندازه‌های نانو یا میکرو به دلیل حضور مولکول‌های آب تشکیل می‌شوند که در نهایت منجر به تجمع ذرات می‌شوند (Kim

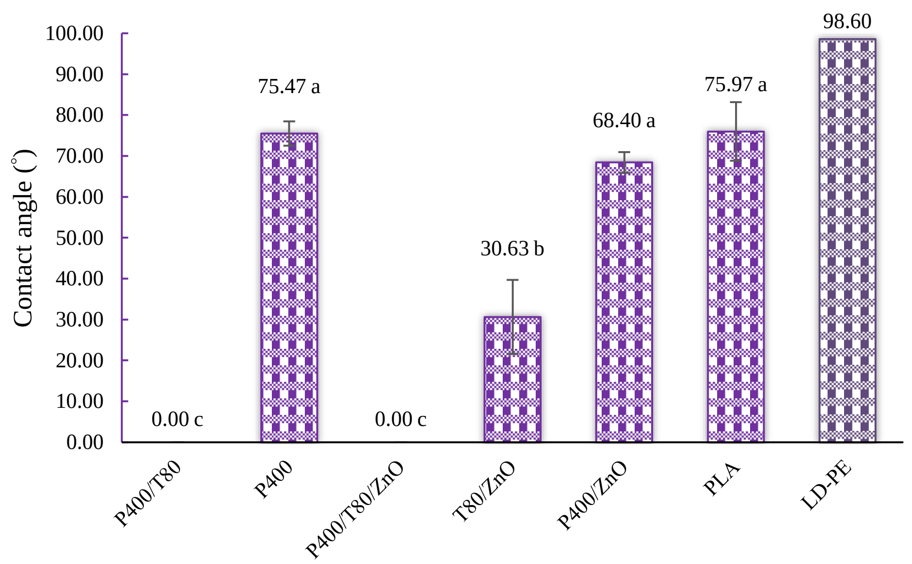
1- One-way ANOVA
2- Lipid
3- *Glycerol*
4- *Sorbitol*
5- Cordia

(*et al.*, 2019). نانو ذرات در فیلم P400/T80/ZnO توزیع بهتری به نسـبت فیلم‌هـای P400/ZnO و T80/ZnO داشـتند و ایـن نشـان می‌دهد ترکیب نرم‌کننده پلی‌اتیلن گلیکول و توپین ۸۰ می‌تواند بسـتر بهتری برای نانو ذرات فراهم کند.



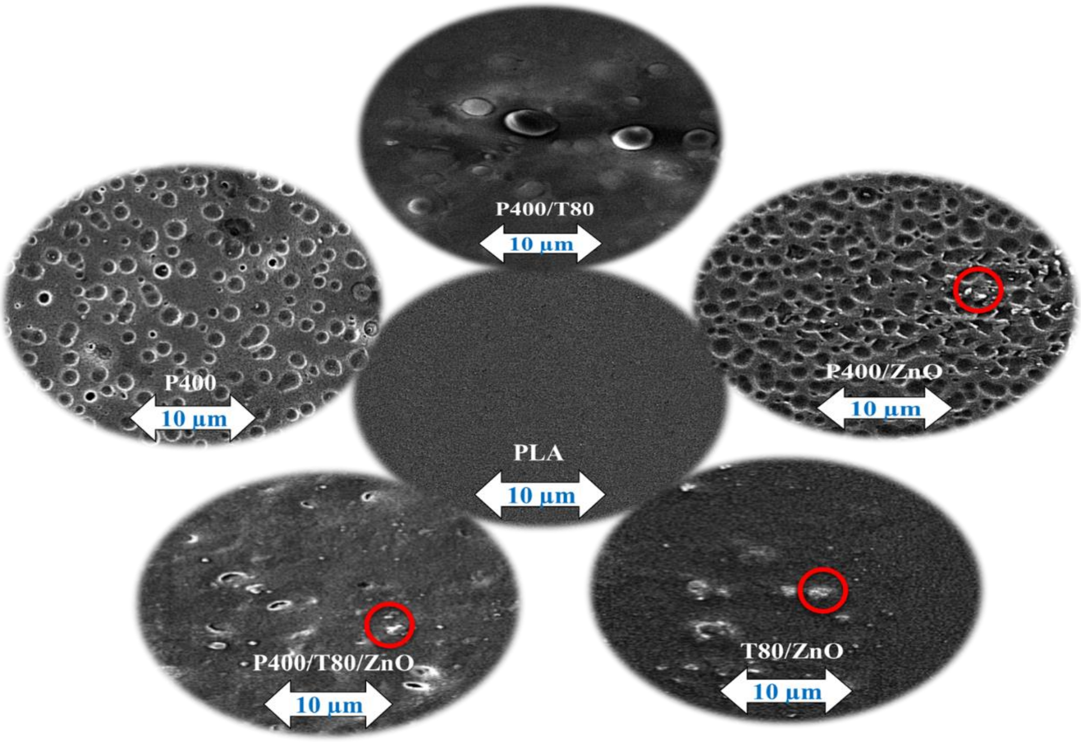
شکل ۳– طیف جذب نور فیلم‌های تولیدشده

Fig.3. Light absorbance spectra of the produced films



شکل ٤– زاویه تماس قطره آب با فیلم‌های تولیدشده؛ حروف متفاوت نشان‌دهنده‌ی تفاوت معنادار بین فیلم‌های مختلف است.

Fig.4. The contact angle of the water drop with the produced films; Different letters indicate significant difference between different films ($p<0.05$).



شکل ۵- تصاویر SEM از سطح فیلم‌های تولیدشده

Fig.5. SEM images of the surface of the produced films

ویژگی‌های مکانیکی

در میان ویژگی‌های مختلف پلیمرها، خواص مکانیکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا یکی از عوامل مهم در تعیین کاربرد صحیح مواد پلیمری است (Li *et al.*, 2019). جدول ۲ نشان‌دهنده‌ی تاثیر پارامترهای نوع فیلم و زمان نگه‌داری فیلم‌ها و همچنین اثرات متقابل آن‌ها بر ویژگی‌های مکانیکی است. اثر نوع فیلم بر استحکام کششی، مدول الاستیسیته و کرنش نقطه شکست در سطح یک درصد معنادار است یعنی افزودن نرم‌کننده‌ها و یا نانو ذره باعث تغییرات در ویژگی‌های مکانیکی شده است. اثر زمان نگه‌داری بر مدول الاستیسیته معنادار نبوده است ولی بر استحکام کششی در سطح پنج درصد و بر کرنش نقطه شکست در سطح یک درصد معنادار است. این بررسی‌ها نشان می‌دهد که کرنش نقطه شکست بیشتر از دو ویژگی مکانیکی دیگر تحت تاثیر زمان است. اثرات متقابل فقط برای کرنش نقطه شکست در سطح یک درصد معنادار است. اثرات متقابل نشان‌دهنده اثر بخشی تغییرات یک فاکتور بر فاکتور دیگر است پس می‌توان گفت فاکتورهای زمان نگه‌داری و نوع فیلم در مورد استحکام کششی و مدول الاستیسیته بر هم اثرگذار نیستند. اثر نوع فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/ پلی‌بوتیلن‌آدیپات کو ترفتالات/ ۱ ، ۵ و ۱۰ درصد فرولیک اسید[1] بر استحکام کششی و مدول الاستیسیته معنادار گزارش شد. کرنش نقطه شکست در این فیلم‌ها اختلاف معناداری نداشتند (Sharma, Jaiswal, Duffy, & Jaiswal, 2020).

پلی‌اتیلن با چگالی کم به‌عنوان پلیمر ایده‌آل برای تولید فیلم‌ها در مواد بسته‌بندی در نظر گرفته می‌شود که با توجه به شکل ۶ می‌توان فهمید استحکام کششی این پلیمر از استحکام کششی تمامی‌فیلم‌های تولیدشده و بررسی‌شده در مدت ۱۴ ماه کوچک‌تر است (ASTM, 2008). این نشان‌دهنده استحکام کششی بسیار بالای پلی‌لاکتیک‌اسید است که با افزوده شدن مواد مختلف و گذر زمان همچنان مقدار بالاتر از قابل‌قبول را دارد. بیشترین مقدار استحکام کششی مربوط به فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید خالص و کمترین مربوط به فیلم‌های P400/T80/ZnO و P400/T80 که دارای دو نوع نرم‌کننده بوده‌اند، است. اختلاف معنادار ناشی از اثر زمان تنها در فیلم P400/T80 و در ماه چهاردهم مشاهده شد. وجود نانو ذره در فیلم P400/T80/ZnO را می‌توان دلیلی بر عدم کاهش معنادار در استحکام کششی با گذر زمان دانست. البته به علت پژوهش‌های بسیار

1- Ferulic acid

محدود در مورد اثر زمان بر فیلم‌های پلیمری، اثبات این موضوع نیازمند تحقیقات بیشتر است. از طرف دیگر نتایج نشان می‌دهد که افزودن نانو اکسید روی بهبود قابل‌توجهی در استحکام کششی ایجاد نکرده است. میانگین استحکام کششی به‌دست‌آمده در ماه‌های اندازه‌گیری‌شده برای فیلم‌های P400، P400/ZnO، P400/T80 و P400/T80/ZnO به‌ترتیب ۳۶/۷۴، ۳۴/۰۸، ۲۹/۷۶ و ۲۹/۵۳ مگاپاسکال بوده است. علت می‌تواند مقدار کم این نانو ذره و یا توزیع غیریکنواخت آن در بستر پلیمر باشد. در پژوهشی نشان داده شد که افزودن یک درصد نانو اکسید روی به فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید/نانوکریستال سلولز اثر معناداری بر استحکام کششی نداشت (Yu *et al.*, 2021).

جدول ۲- تجزیه واریانس مربوط به بررسی اثر زمان نگه‌داری و نوع فیلم‌ها بر ویژگی‌های کششی

Table 2- Analysis of variance related to the effect of film type and storage time on tensile properties

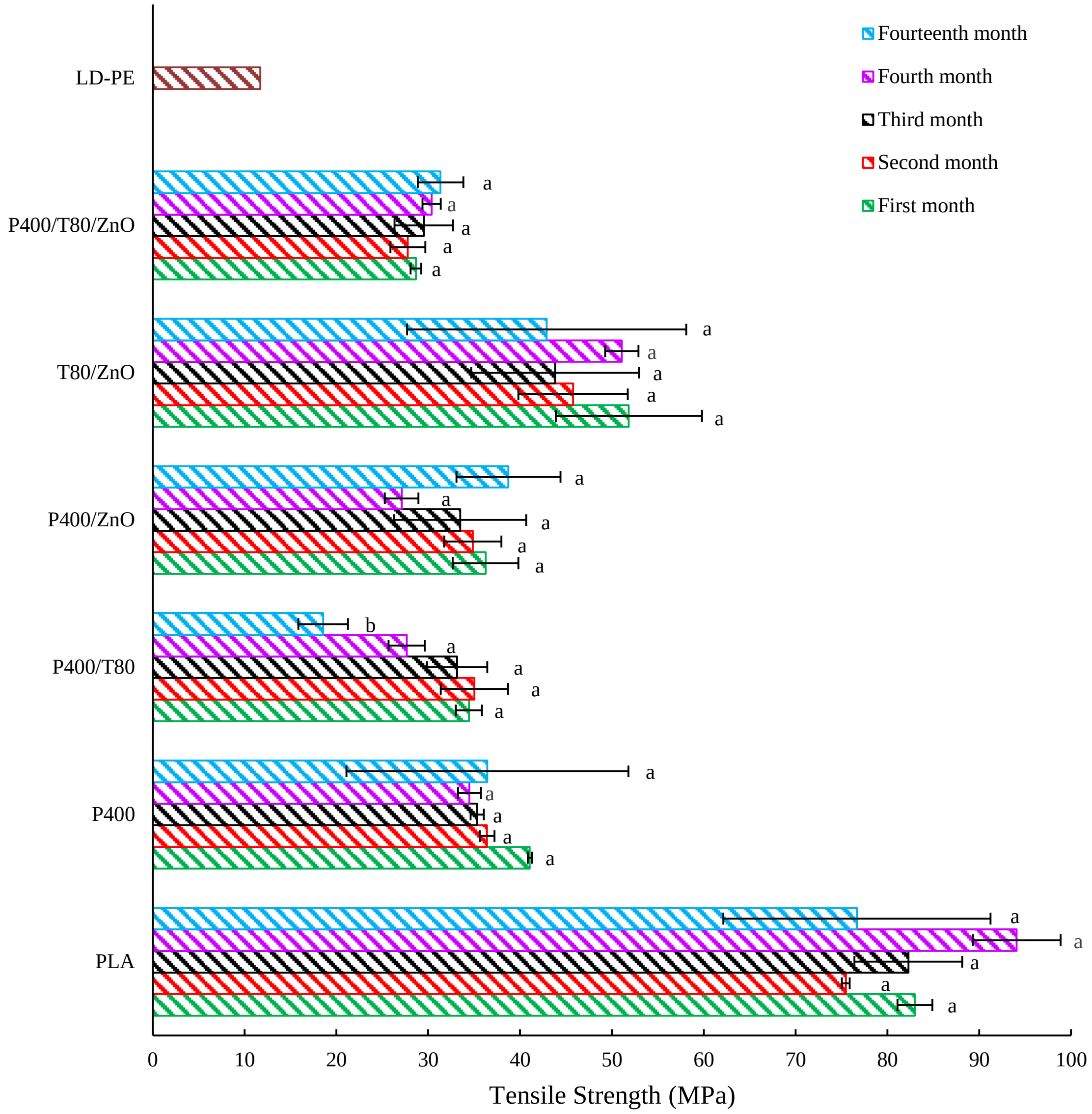
منبع Source	F-value استحکام کششی Tensile Strength	 مدول الاستیسیته Elastic Modulus	 کرنش نقطه شکست Elongation at Break
نوع Type	41.96**	44.37**	29.63**
زمان Time	2.56*	1.84ns	12.18**
نوع×زمان Type ×Time	1.72ns	1.17ns	3.41**

** نشان‌دهنده معناداری در سطح یک درصد، * معناداری در سطح ۵ درصد و ns عدم معناداری

**, *, and ns indicate significance at 1%, 5%, and non-significance, respectively

مدول الاستیسیته، نشان‌دهنده‌ی استحکام ماده در برابر تغییر شکل الاستیک است در نتیجه با کاهش آن احتمال شکست ساختاری پلیمر افزایش می‌یابد (Judawisastra, Claudia, Sasmita, & Toni Agung, 2018). شکل ۷ تغییرات مدول الاستیسیته در فیلم‌های تولیدشده در طی ۱۴ ماه و مقدار گزارش‌شده برای پلی‌اتیلن با چگالی کم را نشان می‌دهد (Kojnokova, Novy, Markovicova, & Liptakova, 2021). اثر زمان بر مدول الاستیسیته در هیچ‌یک از فیلم‌های تولیدشده معنادار نبوده است. یکی از ویژگی‌های بسیار مهم پلی‌لاکتیک‌اسید مدول الاستیسیته بالای آن است. مقدار میانگین مدول الاستیسیته برای پلی‌لاکتیک خالص در ماه‌های اندازه‌گیری‌شده ۲۶۶۰/۶۶ مگاپاسکال بود که حدودا ده برابر مقدار گزارش شده برای پلی‌اتیلن با چگالی کم است. بیشترین مقادیر مدول الاستیسیته برای فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید خالص و T80/ZnO به‌دست آمد. فیلم‌های دارای پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰ مقادیر کمتر مدول الاستیسیته را در بین فیلم‌های تولیدشده در تمامی‌ماه‌ها نشان دادند. نتایج یک پژوهش نشان داد که افزودن ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی نانو ذرات اکسید روی اثر معناداری بر مدول الاستیسیته فیلم‌های پلی‌لاکتیک‌اسید نداشت (Shankar *et al.*, 2018).

همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است نمونه‌های P400/ZnO، P400 و P400/T80 به‌ترتیب به‌طور میانگین در طی ۱۴ ماه بیشترین مقادیر کرنش نقطه شکست را داشتند. مقدار استاندارد کرنش نقطه شکست برای پلی‌اتیلن با چگالی کم ۲۲۵ درصد است که بسیار بیشتر از تمامی مقادیر به‌دست‌آمده برای فیلم‌های تولیدشده است (ASTM, 2008). ساختار شیمیایی پلی‌اتیلن با چگالی کم به‌صورت زنجیرهایی با شاخه‌های فرعی فراوان است که منجر به انعطاف‌پذیری آن می‌شود اما پلی‌لاکتیک‌اسید دارای زنجیره‌های خطی است (Kim *et al.*, 2019). بیشترین مقدار این پارامتر برای فیلم P400/ZnO در ماه اول به‌دست آمد که برابر با ۷۶/۸۲ درصد بوده است که این مقدار ۳۴ درصد مقدار پلی‌اتیلن با چگالی کم است. مقدار میانگین کرنش نقطه شکست در طی ۱۴ ماه برای پلی‌لاکتیک‌اسید خالص تنها ۱/۳۸ درصد پلی‌اتیلن با چگالی کم است. اختلاف معنادار ناشی از اثر زمان در تمامی فیلم‌ها به‌جز فیلم PLA و P400/T80/ZnO قابل‌مشاهده است یعنی این دو فیلم پایداری ساختاری بهتری در گذر زمان داشته‌اند. نرم‌کننده‌ها پیوندهای بین مولکولی را با پیوندهای هیدروژنی که ضعیف‌تر هستند جایگزین می‌کنند و در نتیجه انعطاف‌پذیری فیلم‌ها را افزایش می‌دهند، با گذشت زمان و تحت تاثیر عوامل مختلف جدایش در پیوندهای ضعیف هیدروژنی رخ می‌دهد. نتیجه این پدیده جدایی فازی است که منجر به تغییر در خواص فیلم‌ها می‌شود (Avolio *et al.*, 2018; Jantrawut *et al.*, 2017).



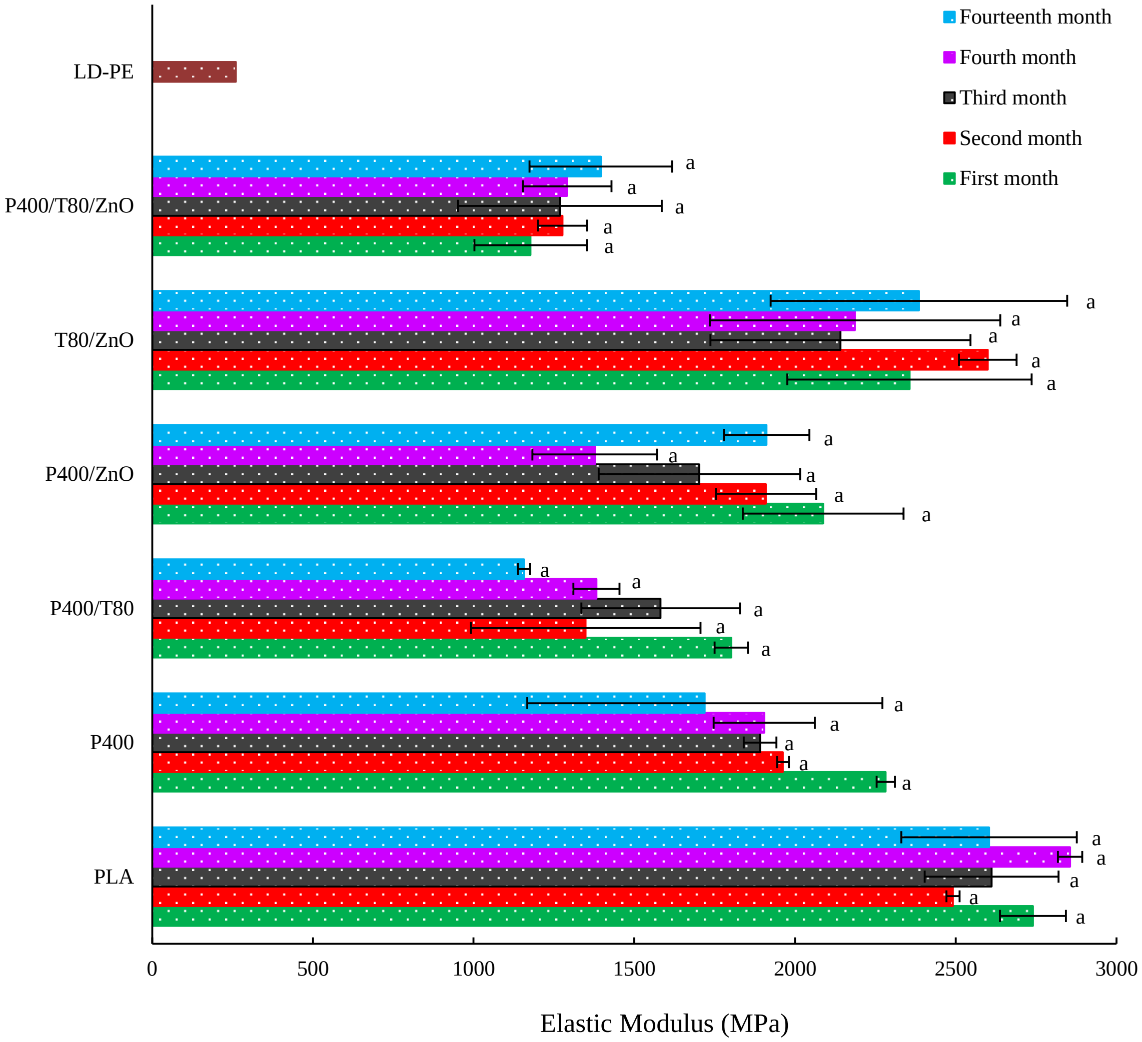
شکل ٦– تغییرات استحکام کششی در فیلم‌های تولیدشده در طی ۱۴ ماه و مقایسه آن با مقدار استاندارد برای پلی‌اتیلن با چگالی کم؛ حروف متفاوت در هر نوع فیلم نشان‌دهنده اختلاف معنادار ناشی از اثر زمان است.

Fig.6. Changes in the tensile strength of the produced films during 14 months and comparing it with the standard value for LDPE; different letters in each type of film indicate significant differences due to the effect of time (p<0.05).

سه رفتار مکانیکی رایج در مواد پلیمری شکنندگی، پلاستیسیته و الاستیسیته است که در منحنی‌های تنش-کرنش قابل‌مشاهده است (Shahid & Gukhool, 2020). پلی‌اتیلن با چگالی کم، پلیمری با شکل‌پذیری[1] بالا است. سازندگان فیلم‌های پلیمری در صنعت بسته‌بندی نیز خواستار رفتاری مشابه در فیلم‌های تولیدی هستند. در واقع فیلم پلیمری مناسب برای بسته‌بندی باید پلاستیک شکل‌پذیر باشد. پلاستیک شکل‌پذیر، پلاستیکی است که ابتدا رفتار کشسانی دارد و سپس با اعمال نیروی بیشتر، رفتار پلاستیک رخ می‌دهد (Sangroniz *et al.*, 2019). شکل ۹ نمودارهای تنش-کرنش مربوط به برخی از نمونه‌های تولیدشده در طی ماه‌های اندازه‌گیری‌شده را نشان می‌دهد. به کمک این نمودارها می‌توان رفتار مکانیکی فیلم‌های پلیمری را با گذر زمان مورد بررسی قرار داد. شکل ۹(۱) نمودار مربوط به فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید خالص است که رفتاری شکننده دارد و این رفتار در تمامی ماه‌ها ادامه پیدا کرده است. سطح

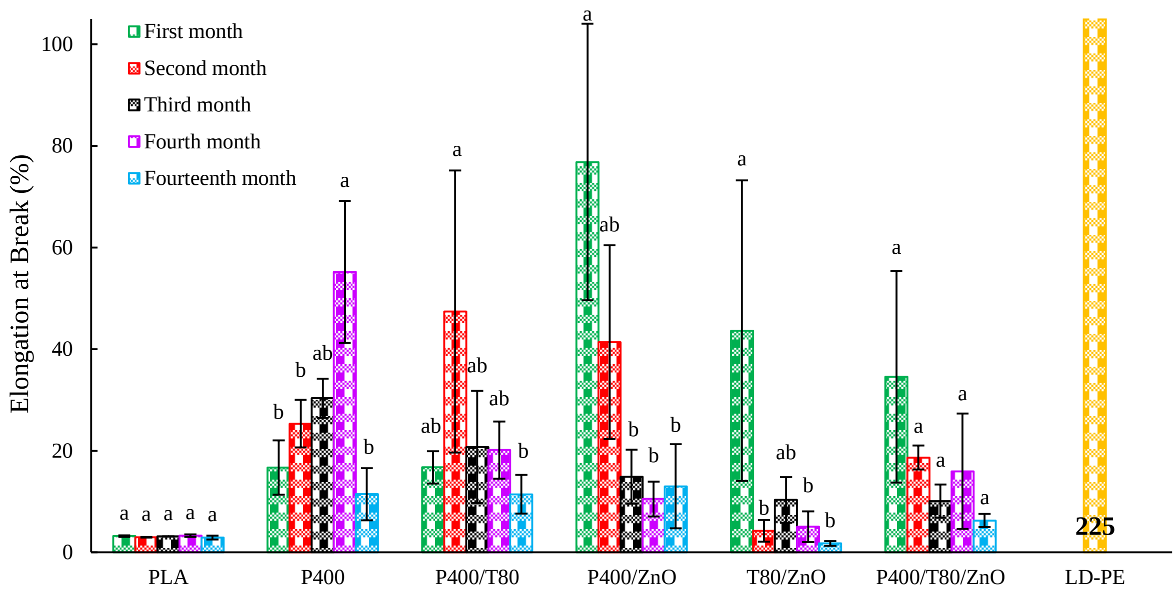
1- Ductile

زیر نمودار برای مواد شکننده کوچک است که نشان‌دهنده‌ی انرژی کم موردنیاز برای شکست یا چقرمگی کم است. شکل‌های (۲)۹، (۳)۹، (۴)۹ و (۶)۹ نمودارهای مربوط به فیلم‌هایی است که دارای نرم‌کننده پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰ بوده است. در تمامی این فیلم‌ها شکل‌پذیری تا حدودی وجود دارد و در بازه زمانی اندازه‌گیری‌شده نیز این رفتار حفظ شده است. شکل (۵)۹ نمودار مربوط به فیلم دارای توویین ۸۰ به‌عنوان نرم‌کننده و نانواکسید روی به‌عنوان تقویت‌کننده است. در ماه اول، دوم، سوم و چهارم رفتار نمونه‌های مورد بررسی تا حدودی انعطاف‌پذیر بوده اما در ماه چهاردهم رفتار شکننده مشاهده می‌شود. در واقع می‌توان گفت با گذر زمان اثر نرم‌کننده کاهش یافته است. در اکثر نمونه‌های تولیدشده شکل‌پذیری تا حدودی مشاهده شد اما کرنش نقطه شکست با استاندارد فاصله زیادی دارد. در نتیجه می‌توان گفت شکل‌پذیری فیلم‌های تولیدشده کافی نیست. در تولید فیلم‌های پلیمری تغییر شکل دادن بر پارگی فیلم ترجیح داده می‌شود زیرا با تغییر شکل دادن هنوز بسته قابلیت استفاده شدن را دارد (Odian, 2004).



شکل ۷- تغییرات مدول الاستیسیته در فیلم‌های تولیدشده در طی ۱۴ ماه و مقایسه آن با مقدار گزارش‌شده برای پلی‌اتیلن با چگالی کم؛ حروف متفاوت در هر نوع فیلم نشان‌دهنده‌ی اختلاف معنادار ناشی از اثر زمان است.

Fig.7. Changes in the elastic modulus of the produced films during 14 months and comparing it with LDPE; different letters in each type of film indicate significant differences due to the effect of time (p<0.05).



شکل ۸– تغییرات کرنش نقطه شکست در فیلم‌های تولیدشده در طی ۱۴ ماه و مقایسه آن با مقدار استاندارد برای پلی‌اتیلن با چگالی کم؛ حروف متفاوت در هر نوع فیلم نشان‌دهنده‌ی اختلاف معنادار ناشی از اثر زمان است.

Fig.8. Changes in the elongation at break of the produced films during 14 months and comparing it with the standard value for LDPE; different letters in each type of film indicate significant differences due to the effect of time (p<0.05).

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق معناداری اثر نوع فیلم را بر تمام ویژگی‌های مکانیکی اندازه‌گیری‌شده و اثر زمان نگه‌داری را بر استحکام کششی و کرنش نقطه شکست را نشان داد. به علت اثر عوامل مختلف مانند تغییرات در بافت فیلم به‌دلیل وجود نرم‌کننده‌ها و یا عدم پخش یکنواخت نانو ذرات نمی‌توان روند ثابتی برای تاثیر زمان بر فیلم‌ها مشخص کرد. کرنش نقطه شکست در فیلم پلی‌لاکتیک‌اسید بسیار کمتر از حد استاندارد بود که با توجه به مهم و حساس بودن این پارامتر در بسته‌بندی‌ها، نیاز به بهبود همچنان وجود دارد. پلی‌لاکتیک‌اسید به‌دلیل داشتن استحکام کششی و مدول الاستیسیته بسیار بالا این قابلیت را دارد که با نرم‌کننده‌های مختلف با درصد بیشتر، سایر پلیمرها و یا نانو ذرات ترکیب شود و از این طریق فیلم منعطف‌تری تولید کرد. نمودار تنش-کرنش وجود رفتار شکل‌پذیر در اکثر نمونه‌ها به غیر از فیلم پلی‌لاکتیک اسید خالص و فیلم دارای توین ۸۰ و نانو ذرات را در طی ۱۴ ماه را تایید می‌کند. حضور نرم‌کننده‌ها و نانو ذرات در بستر فیلم باعث افزایش کدورت و محافظت بهتر در برابر اشعه فرابنفش شد. فیلم‌های تولیدی در مقایسه با پلی‌اتیلن با چگالی کم‌آبدوست‌تر بودند.

سپاسگزاری

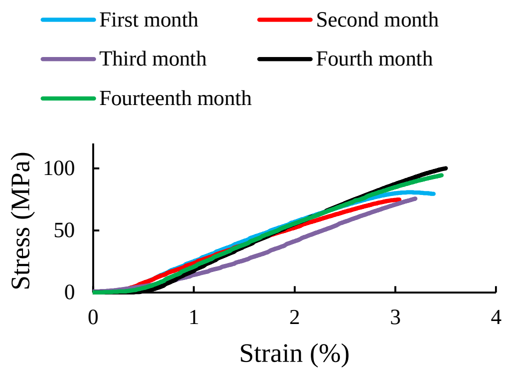
نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه فردوسی مشهد (طرح پژوهشی شماره ۳ با کد ۵۴۰۹۶، تاریخ تصویب ۱۳۹۹/۱۲/۱۳) و از دکتر محمدرضا پژوهی الموتی (دانشیار گروه آموزشی بهداشت و کنترل کیفی مواد غذایی، دانشگاه بوعلی سینا همدان) برای فراهم کردن گرانول‌های پلی‌لاکتیک‌اسید قدردانی می‌کنند.

مشارکت نویسندگان

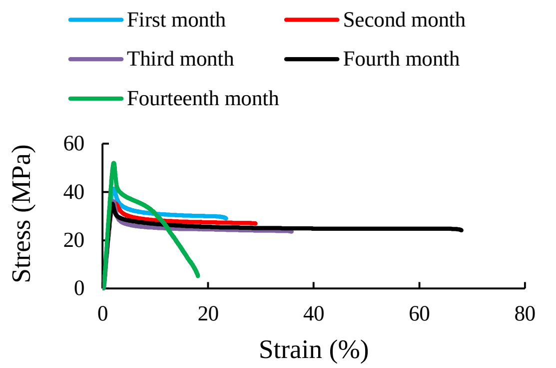
ندا تجری: جمع‌آوری داده‌ها، پردازش داده‌ها، تحلیل آماری، خدمات نرم‌افزاری، تصویرسازی نتایج، استخراج و تهیه متن اولیه، ویرایش متن

حسن صدرنیا: ویرایش متن، نظارت و مدیریت

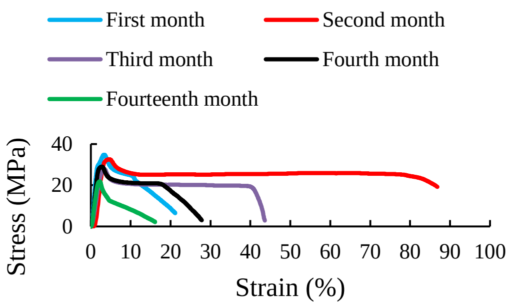
فرشته حسینی: ویرایش متن، نظارت و مدیریت



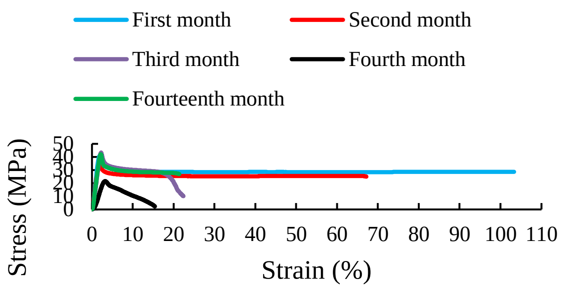
۱- پلی‌لاکتیک‌اسید خالص
1. Neat PLA



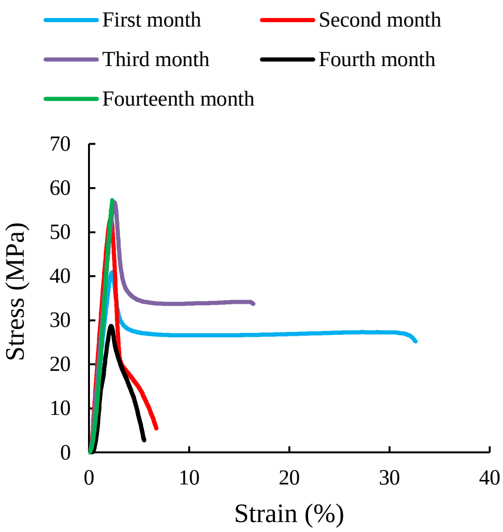
۲- پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰
2. PLA/Polyethylene glycol 400



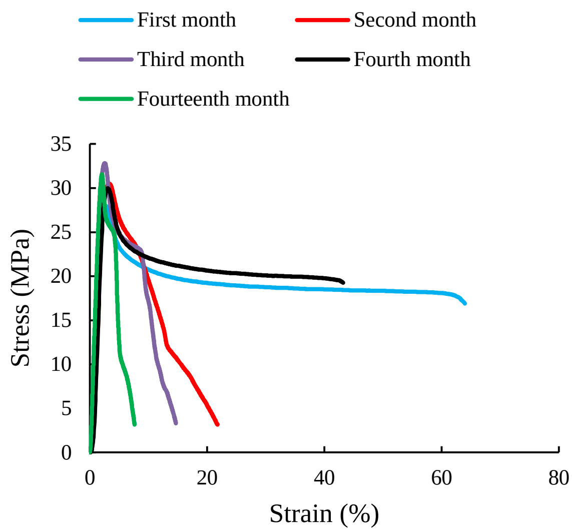
۳- پلی‌لاکتیک اسید/پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰/ توویین ۸۰
3. PLA/Polyethylene glycol 400/ Tween 80



۴- پلی‌لاکتیک اسید/پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰/ نانو ذرات اکسید روی
4. PLA/Polyethylene glycol 400/ ZnO nanoparticles



۵- پلی‌لاکتیک‌اسید/ توویین ۸۰/ نانو ذرات اکسید روی
5. PLA/ Tween 80/ ZnO nanoparticles



۶- پلی‌لاکتیک‌اسید/پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰/ توویین ۸۰/نانو ذرات اکسید روی
6. PLA+ Polyethylene glycol 400+ Tween 80+ ZnO nanoparticles

شکل ۹- نمودار تنش-کرنش مربوط به نمونه‌های تولیدشده در طی ۱۴ ماه
Fig.9. Stress-Strain diagram related to production samples during 14 months

References

1. Aktas, C., Polat, O., Beitollahpoor, M., Farzam, M., Pesika, N. S., & Sahiner, N. (2023). Force-Based Characterization of theWetting Properties of LDPE Surfaces Treated with CF_4 and H_2 Plasmas. *Polymers, 15*(9), 2132. https://doi.org/10.3390/polym15092132
2. Arrieta, M. P., Garrido, L., Faba, S., Guarda, A., Galotto, M. J., & Dicastillo, C. L. D. (2020). Cucumis metuliferus Fruit Extract Loaded Acetate Cellulose Coatings for Antioxidant Active Packaging. *Polymers, 12*(6), 1248. https://doi.org/10.3390/polym12061248
3. ASTM. (2008). Standard Specification for Polyethylene Films Made from Low-Density Polyethylene for General Use and Packaging Applications (Vol. D4635– 08a). USA.
4. ASTM. (2010). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting (Vol. ASTM D882-02). USA.
5. ASTM. (2017). Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements (Vol. ASTM D5946-04). USA.
6. Avolio, R., Castaldo, R., Avella, M., Cocca, M., Gentile, G., Fiori, S., & Maria, E. E. (2018). PLA-based plasticized nanocomposites: Effect of polymer/plasticizer/filler interactions on the time evolution of properties. *Composites Part B, 152*, 267-274. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.07.011
7. Bijarimi, M., Ahmad, S., Rasid, R., Khushairi, M. A., & Zakir, M. (2016). *Poly(lactic acid)/ Poly(ethylene glycol) Blends: Mechanical, Thermal And Morphological Properties*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings. https://doi.org/10.1063/1.4945957
8. Briassoulis, D., Athanasoulia, I. G., & Tserotas, P. (2022). PHB/PLA plasticized by olive oil and carvacrol solvent-cast films with optimised ductility and physical ageing stability. *Polymer Degradation and Stability, 200*, 1-21. https://10.1016/j.polymdegradstab.2022.109958
9. Caicedo, C., Diaz-Cruz, C. A., Jimenez-Regalado, E. J., & Aguirre-Loredo, R. Y. (2022). Effect of Plasticizer Content on Mechanical and Water Vapor Permeability of Maize Starch/PVOH/Chitosan Composite Films. *Materials, 15*(4), 1274. https://doi:10.3390/ma15041274
10. Chen, P., Xie, F., Tang, F., & McNally, T. (2021). Influence of plasticiser type and nanoclay on the properties of chitosan-based materials. *European Polymer Journal, 144*, 110225. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110225
11. Ching, L. W., Keesan, F. W. M., & Muhamad, I. I. (2022). Optimization of ZnO/GO nanocomposite-loaded polylactic acid active films using response surface methodology. *Journal of King Saud University– Science, 34*(3). https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101835
12. Falqi, F. H., Bin-Dahman, O. A., Hussain, M., & Al-Harthi, M. A. (2018). Preparation of Miscible PVA/PEG Blends and Effect of Graphene Concentration on Thermal, Crystallization, Morphological, and Mechanical Properties of PVA/PEG (10wt%) Blend. *International Journal of Polymer Science, 2018*. https://doi.org/10.1155/2018/8527693
13. Hanani, Z. A. N., & Husna, A. B. A. (2018). Effect of different types and concentrations of emulsifier on the functional properties of kappa-carrageenan films. *International Journal of Biological Macromolecules, 114*, 710-716. https://doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.03.163
14. Haq, M. A., Jafri, F. A., & Hasnain, A. (2016). Effects of plasticizers on sorption and optical properties of gum cordia based edible film. *Journal of Food Science and Technology, 53*, 2606-2613. https://doi:10.1007/s13197-016-2227-7
15. Heydari-Majd, M., Ghanbarzadeh, B., Noghabi, M. S., & Abdolshahi, A. (2020). Poly (lactic acid) based bionanocomposites: effects of ZnO nanoparticles and essential oils on physicochemical properties. *Polymer Bulletin, 79*, 97-119. https://doi.org/10.1007/s00289-020-03490-z
16. Holcapkova, P., Hurajova, A., Kucharczyk, P., Bazant, P., Plachy, T., Miskolczi, N., & Sedlarik, V. (2018). Effect of polyethylene glycol plasticizer on long-term antibacterial activity and the release profile of bacteriocin nisin from polylactide blends. *Polymers for Advanced Technologies, 29*(8), 1-11. https://doi.org/10.1002/pat.4336
17. Irwanto, D., Pidhatika, B., Nurhajati, D. W., & Harjanto, S. (2019). Mechanical properties and crystallinity of linier low density polyethylene based biocomposite film. *Kulit, Karet, dan Plastik, 35*(2), 93-98. https://doi.org/10.20543/mkkp.v35i2.5624
18. Jantrawut, P., Chaiwarit, T., Jantanasakulwong, K., Brachais, C. H., & Chambin, O. (2017). Effect of Plasticizer Type on Tensile Property and In Vitro Indomethacin Release of Thin Films Based on Low-Methoxyl Pectin. *Polymers, 9*(7), 289. https://doi.org/10.3390/polym9070289
19. Jr, A. E., Gross, I. P., Saatkamp, R. H., Pires, A. T. N., & Parize, A. L. (2020). Evaluation of mechanical, thermal and morphological properties of PLA films plasticized with maleic acid and its propyl ester derivatives. *Polymer Testing, 88*. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106552
20. Judawisastra, H., Claudia, Sasmita, F., & Toni Agung, P. (2018). Elastic Modulus Determination of Thermoplastic Polymers with Pulse-Echo Method Ultrasonic Testing. *Materials Science and Engineering, 547*, 012047.

https://doi:10.1088/1757-899X/547/1/012047
21. Khoirunnisa, A. R., Joni, I. M., Panatarani, C., Rochima, E., & Praseptiangga, D. (2018). *UV-Screening, Transparency and Water Barrier Properties of Semi Refined Iota Carrageenan Packaging Film Incorporated with ZnO Nanoparticles*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings. https://doi.org/10.1063/1.5021234
22. Kim, I., Viswanathan, K., Kasi, G., Sadeghi, K., Thanakkasaranee, S., & Seo, J. (2019). Poly (Lactic Acid)/ZnO Bionanocomposite Films with Positively Charged ZnO as Potential Antimicrobial Food Packaging Materials. *Polymers, 11*(9), 1-17. https://doi.org/10.3390/polym11091427
23. Kojnokova, T., Novy, F., Markovicova, L., & Liptakova, T. (2021). Changes of mechanical properties of protective polyethylene films applied in transport bottles and containers for liquid media after exposure to selected liquid media. *Transportation Research Procedia, 55*, 731-736. https://doi.org/10.1016/j.trpro.2021.07.041
24. Li, Y., Li, W., Deng, Y., Shao, J., Ma, J., & Kou, H. (2019). Theoretical model for the tensile strength of polymer materials considering the effects of temperature and particle content. *Materials Research Express, 6*. https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae91b
25. Lizundia, E., Ortellado, M. C. P., Guinault, A., Vilas, J. L., & Domenek, S. (2019). Impact of ZnO nanoparticle morphology on relaxation and transport properties of PLA nanocomposites. *Polymer Testing, 75*, 175-184. https://doi:10.1016/j.polymertesting.2019.02.009
26. Luangtana-Anan, M., Nunthanid, J., & Limmatvapirat, S. (2010). Effect of Molecular Weight and Concentration of Polyethylene Glycol on Physicochemical Properties and Stability of Shellac Film. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58*, 12934-12940. https://doi:10.1021/jf1031026
27. Odian, G. (2004). *Principles pf polymerization* (4 ed.). New York: John Wiley & Sons.
28. Pillai, S. K., Sivakumar, D., Ray, S. S., Obianom, P., Eggers, S., & Mhlabeni, T. (2020). *Active nanocomposite films based on low density polyethylene/organically modified layered double hydroxides/thyme oil to retain retail shelf life and quality of Hass avocados*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings. https://doi.org/10.1063/5.0029459
29. Rahman, M. M., Islam, M. S., & Li, G. S. (2018). Development of PLA/CS/ZnO nanocomposites and optimization its mechanical, thermal and water absorption properties. *Polymer Testing, 68*, 302-308. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.04.026
30. Ruz-Cruz, M. A., Herrera-Franco, P. J., Flores-Johnson, E. A., Moreno-Chulim, M. V., Galera-Manzano, L. M., & Valadez-Gonzalez, A. (2022). Thermal and mechanical properties of PLA-based multiscale cellulosic biocomposites. *Journal of Materials Research and Technology, 18*, 485-495. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.072
31. Salunkhe, S. R. (2018). Study of Contact Angle and Surface Energy of CuS Thin Film. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET), 05*(20), 1930-1933.
32. Sangroniz, A., Zhu, J. B., Tang, X., Etxeberria, A., Chen, E. Y. X., & Sardon, H. (2019). Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability. *NATURE COMMUNICATIONS, 10*. https://doi.org/10.1038/s41467-019-11525-x
33. Shahid, S., & Gukhool, W. (2020). *Experimental Testing and Material Modeling of Anisotropy in Injection Moulded Polymer Materials.* (Master), Blekinge Institute of Technology, Karlskrona, Sweden. https://doi:10.13140/RG.2.2.12587.87846
34. Shankar, S., & Rhim, J. W. (2019). Effect of types of zinc oxide nanoparticles on structural, mechanical and antibacterial properties of poly(lactide)/poly(butylene adipate-coterephthalate) composite films. *Food Packaging and Shelf Life, 21*. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100327
35. Shankar, S., Wang, L. F., & Rhim, J. W. (2018). Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films. *Materials Science & Engineering C, 93*, 289-298. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.002
36. Sharma, S., Jaiswal, A. K., Duffy, B., & Jaiswal, S. (2020). Ferulic acid incorporated active films based on poly(lactide) /poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend for food packaging. *Food Packaging and Shelf Life, 24*. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100491
37. Sharma, S., Singh, A. A., Majumdar, A., & Butola, B. S. (2019). Tailoring the mechanical and thermal properties of polylactic acid-based bionanocomposite films using halloysite nanotubes and polyethylene glycol by solvent casting process. *Journal of Materials Science, 54*(12), 8971-8983. https://doi:10.1007/s10853-019-03521-9
38. Sin, L. T., & Tueen, B. S. (2019). Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid). In L. T. Sin & B. S. Tueen (Eds.), *Polylactic Acid; A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA* (Second Edition ed., pp. 167_202): William Andrew Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814472-5.00005-4
39. Speight, J. G. (2020). Monomers, polymers, and plastics *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes.* (pp. 499-537). United States: Gulf Professional Publishing. https://doi.org/10.1016/C2015-0-06314-6
40. Szlachetka, O., Witkowska-Dobrev, J., Baryła, A., & Dohojda, M. (2021). Low-density polyethylene (LDPE) building films – Tensile properties and surface morphology. *Journal of Building Engineering, 44*, 103386. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103386

41. Yu, F., Fei, X., He, Y., & Li, H. (2021). Poly(lactic acid)-based composite film reinforced with acetylated cellulose nanocrystals and ZnO nanoparticles for active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, *186*, 770-779. https://doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.07.097
42. Yuan, H., Li, T., Wang, Y., Ma, P., Du, M., Liu, T., ..., & Dong, W. (2020). Photoprotective and multifunctional polymer film with excellent near-infrared and UV shielding properties. *Composites Communications, 22*. https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100443